

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-56858

⑮ Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑯公告 昭和58年(1983)12月16日
 G 03 C 1/82 7124-2H
 C 09 K 3/16 103 6561-4H 発明の数 1

(全12頁)

1

2

⑰帯電防止されたハロゲン化銀写真感光材料

⑱特 願 昭53-130841

⑲出 願 昭53(1978)10月24日

⑳公 開 昭55-57842

㉑昭55(1980)4月30日

㉒発 明 者 横山 茂樹
 南足柄市中沼 210 番地 富士写真
 フィルム株式会社内

㉓発 明 者 岸本 伸三
 南足柄市中沼 210 番地 富士写真
 フィルム株式会社内

㉔発 明 者 鳥谷 逸樹
 南足柄市中沼 210 番地 富士写真
 フィルム株式会社内

㉕発 明 者 中村 卓
 南足柄市中沼 210 番地 富士写真
 フィルム株式会社内

㉖出 願 人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼 210 番地

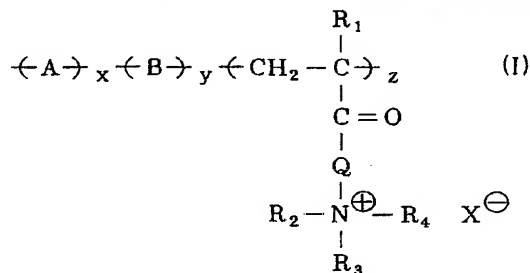
㉗代 理 人 弁理士 深沢 敏男 外 1 名

㉘引用文献

特 開 昭54-155835 (JP, A)

㉙特許請求の範囲

1 帯電防止層を少くとも一層含有するハロゲン化銀写真感光材料であつて、前記帯電防止層は、一般式(I)で表わされる単位を有する重合体分散物を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。



式中、Aはエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。Bは共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位を表わす。R₁は水素原子または1～6個の炭素原子を有する低級アルキル基を表わす。Qは1～12個の炭素原子を有する二価の基を表わす。R₂, R₃およびR₄はそれぞれ同一または異種の1～20個の炭素原子を有するアルキル基、もしくは7～20個の炭素原子を有するアラルキル基を表わし、R₂, R₃及びR₄は相互に連結して窒素原子とともに環状構造を形成してもよい。X[⊖]は陰イオンを表わす。xは0.25ないし10モル%であり、yは0ないし90モル%であり、zは10ないし99モル%である。

発明の詳細な説明

本発明は、帯電防止された写真感光材料に関するもので、少くとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層と、少くとも1つの帯電防止層を設けたものからなる帯電防止された写真感光材料に関するものである。

写真感光材料の製造および使用にさいしては、静電気が蓄積される傾向があり、この静電気の蓄積は多くの障害を引き起す。この帯電は、例えば製造工程においては写真感光材料とローラーとの接触部あるいは写真感光材料の巻取、巻き戻し工程中での支持体面と乳剤面の摩擦、又は剥離をうけることにより生じ、又使用にさいしては感光材料が接触を起す程の高湿度にさらされた場合の支持体と乳剤面との剥離、又映画用カメラ、Xレイフィルムの自動現像等が用いられるばあいにも発生する。そして、これらの蓄積された静電気が放電するさいに、感光材料が感光し、現像処理後、シミ状、樹枝状、羽毛状等の不規則なスタチックマークを生じ、写真感光材料の商品価値を著しく失わしめるものである。これらのスタチックマークは現像するまでその存在が分らないので、非常

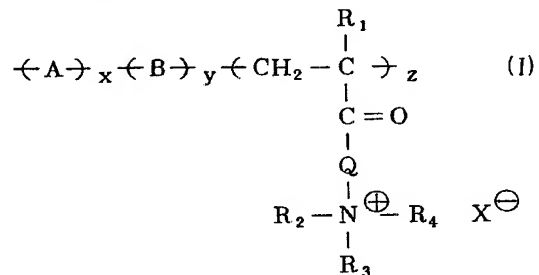
にやつかいな問題の一つである。また、これらの蓄積された静電気は感光材料表面への塵埃の付着を招き、塗布時の不均一故障など二次的な故障を発生させる原因になる。又、すべての感光材料支持体は疎水性であるために、静電気の蓄積が大であるからそのスタチツクマークの発生は処理速度、乳剤感度の上昇につれて増加し、著しく悪影響を及ぼすようになる。

写真感光材料の帯電を防止するために、従来、種々の物質が使用されている。これらの物質は、イオン性の導電性物質あるいは吸湿性物質であつて感光材料に導電性を与えて、電荷の蓄積による放電が起る前に電荷をすみやかに逸散せしめる方法がしばしば用いられてきた。使用にあつては、これらの物質の単独使用あるいは併用することもある。これらは、写真感光材料の支持体に直接帯電防止性を与えるためには、かような物質を支持体である高分子物質に直接配合するか、あるいは支持体表面に塗布する方法が知られている。後者のばあいには帯電防止剤を単独であるいはゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等の高分子物質と混合して塗布する方法が用いられる。また、帯電防止剤は支持体上に設けられる感光性乳剤層のほか、非感光性の補助層（例えばバツキング層、ハレーション防止層、中間層、保護層等）の中に添加することができる。あるいは現像された感光材料の取扱い中における塵埃の付着を防止するのに現像済み感光材料に塗布する方法もある。ところで従来公知の帯電防止剤では、高感度の乳剤層を有する感光材料のばあい、特に低湿度の条件において満足すべき帯電防止効果を示すものが少なく、あるいは経時による帯電防止効果の低下、高温、高湿条件における接着故障などを伴うことが多く、また写真性にも悪影響を及ぼすばあいがあり、写真感光材料への適用が困難であつた。例えば特開昭50-125,726および英国特許第1,484,868号に示されるような第4級アンモニウム基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステルを重合単位に有するポリマーの中にはかなり良好な帯電防止特性を有するものもあるが、これらのポリマーが塗布された層は粘着性であつて他の表面と接着し易く、又、水性の現像処理用組成物に対する抵抗性が劣り、感光材料

中にスカムを生ずることが避け難いという欠点があつた。一方、特開昭53-45231に示されるようなビニルベンジル第4級アンモニウムを重合単位に有する架橋されたポリマーを用いた場合、逆に耐接着及び現像処理中のスカム発生点では良好であるが帯電防止剤として必須な帯電防止特性の点で十分にその目的を達することは不可能であつた。

本発明の目的は第一に著しく低い表面電気抵抗をもつ帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第二の目的は耐接着性の良い帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第三の目的は現像処理中にスカムの生じない帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第四の目的は写真性に悪影響を及ぼさない帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

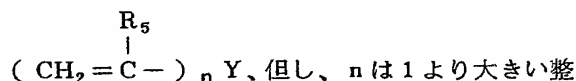
本発明者らは、一般式(I)で表わされる単位を有する重合体分散物を合成し、帯電防止剤として用いたところこれらの重合体分散物は、予想を遙かに上まわる性能を示し、上記の目的を達成できることを見出した。



式中、Aはエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。Bは共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位を表わす。R₁は水素原子または1〜約6個の単素原子を有する低級アルキル基を表わす。Qは1〜約12個の炭素原子を有する二価の基を表わす。R₂、R₃およびR₄はそれぞれ同一または異種の1〜約20個の炭素原子を有するアルキル基、もしくは7〜約20個の炭素原子を有するアラルキル基を表わし、R₂、R₃及びR₄は相互に連結して窒素原子とともに環状構造を形成してもよい。X[⊖]は陰イオンを表わす。xは約0.25ないし約1.0モ

ル%であり、yは0ないし約90モル%であり、zは約10ないし約99モル%である。

本発明の好ましい重合体分散物においては、上記一般式でAはエチレン性不飽和基〔例えば



数、好ましくは2か3であり、 R_5 は水素原子あるいはメチル基、Yは1個またはそれ以上の連結基、例えばアミド（例えばアミド、スルホンアミド）、エステル（例えばスルホン酸エステル、カルボン酸エステル）、アルキレン（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン）、アリーレン（例えばフェニレン、フェニレン（オキシカルボニル））の構造を一般に有するビニル基を少なくとも2個有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位である。

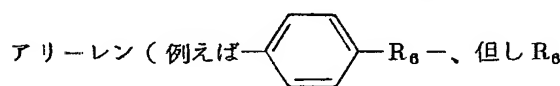
エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する共重合可能なモノマーの例は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、イソプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート又はテトラメチレングリコールジメタクリレート等であり、このうちジビニルベンゼン及びエチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。

Bは共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位であり、エチレン性不飽和モノマーの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、脂肪酸のモノエチレン性不飽和エステル（例えば酢酸ビニル、酢酸アリル）、エチレン性不飽和のモノカルボン酸もしくはジカルボン酸のエステル（例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート）、モノエチレン性不飽和化合物（例えばアクリロニトリル）又はジエン類（例えばブタジエン、イソプレン）等であり、このうちスチレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート

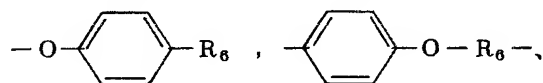
などが特に好ましい。Bは上記のモノマー単位を二種以上含んでもよい。

R_1 は水素原子あるいは炭素数1～6個の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基）を表わし、このうち、水素原子あるいはメチル基が特に好ましい。

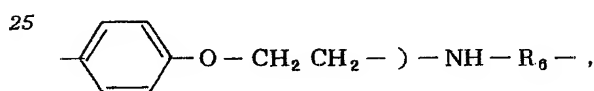
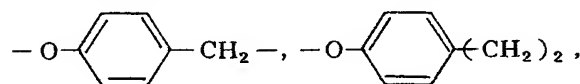
Qは1～約12個の炭素原子を有する二価の基であり、その例は、アルキレン（例えばメチレンエチレン、トリメチレン、 $-CH_2CHCH_2-$ ）、



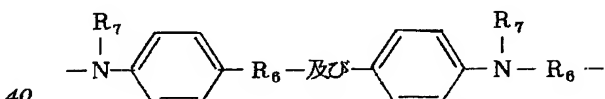
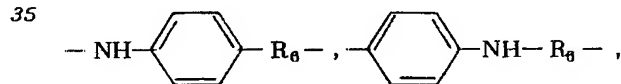
は0～約6個の炭素原子を有するアルキレン）、 $-O-R_6-$ （但し R_6 は上記のものと同じ）（例えば $-O-CH_2CH_2-$ 、 $-O-CH_2CH_2CH_2-$ ）、



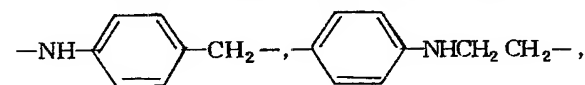
（但し R_6 は上記のものと同じ）（例えば

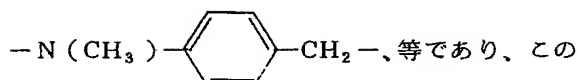


R_7 は1～約6個の炭素原子を有するアルキル基または7～約20個の炭素原子を有するアラルキル基を表わす）（例えば $-NHCH_2CH_2-$ 、 $-NHCH_2CH_2CH_2-$ ）、



（但し R_6 および R_7 は上記のものと同じ）（例えば





うち $-O-CH_2CH_2-$, $-NHCH_2CH_2CH_2-$ などが好ましい。

R_2 , R_3 および R_4 はそれぞれ同一または異種の 1~約 20 個の炭素原子を有するアルキル基もしくは 7~約 20 個の炭素原子を有するアラルキル基を表わし、このアルキル基およびアラルキル基には、置換アルキル基および置換アラルキル基が包含される。

R_2 , R_3 及び R_4 は相互に連結して窒素原子とともに環状構造を形成してもよい。

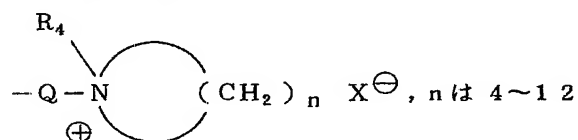
アルキル基としては無置換アルキル基、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -アミノ基、イソアミノ基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、など；アルキル基の炭素原子は好ましくは 1~10 個である。

置換アルキル基としては、例えばアルコキシアルキル基（例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシブチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基、ビニロキシエチル基）、シアノアルキル基（例えば、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基）、ハロゲン化アルキル基（例えば 2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、3-フルオロプロピル基）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル基など）、アリル基、2-ブテニル基、プロパギル基などがある。

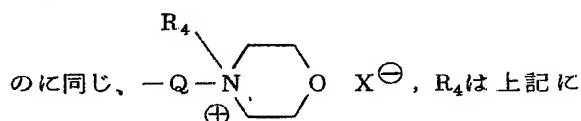
アラルキル基としては、無置換アラルキル基、例えばベンジル基、フェネチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基など；置換アラルキル基例えば（アルキルアラルキル基、例えば 4-メチルベンジル基、2, 5-ジメチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、アルコキシアラルキル基、例えば 4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-(4-メトキシフェニル)ベンジル基、シアノアラルキル基、例えば 4-シアノベンジル基、4-(4-シアノフェニル)ベ

ンジル基、パーフロロアルコキシアラルキル基、例えば 4-ペンタフルオロプロポキシベンジル基、4-ウンデカフルオロヘキシロキシベンジル基、ハロゲン化アラルキル基、例えば、4-クロロベンジル基、4-プロモベンジル基、3-クロロベンジル基、4-(4-クロロフェニル)ベンジル基、4-(4-プロモフェニル)ベンジル基などがある。アラルキル基の炭素数は好ましくは 7~14 個である。

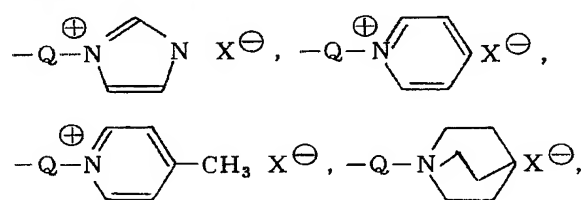
R_2 , R_3 及び R_4 が相互に連結して窒素原子とともに環状構造を形成する例としては、 R_2 , R_3 により環状構造（例えば



の整数を表わし、 R_4 , X^- は上記に示されたも



示されたものに同じ）を形成する場合、 R_2 , R_3 , R_4 により環状構造（例えば



Q , X^- は上記に示されたものに同じ）を形成する場合が包含される。

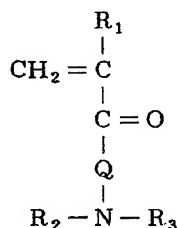
X^- は陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン（例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン）、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン（例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸）、酢酸イオン、硫酸イオンなどの例があり、塩素イオンが特に好ましい。

x は約 0.25 ないし約 1.0 モル％、好ましくは約 1.0 ないし約 5.0 モル％であり、 y は 0 ないし約 9.0 モル％、好ましくは 0 ないし 5.0 モル％であり、 z は約 1.0 ないし約 9.9 モル％、好ましく

9

は、約40ないし約99モル%であり、特に好ましくは約50ないし99モル%である。

本発明の一般式(I)で表わされる重合体分散物は、一般に上記のエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマー、エチレン性不飽和モノマー及び一般式

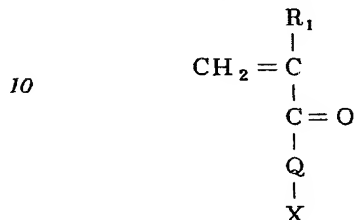


(但し、 R_1 , R_2 , R_3 , Q は上記に示されたものに同じ)で表わされる不飽和モノマー(例えばN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-(N, N-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N, N-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、3-(4-ピリジルプロピル)アクリレート、N-(N, N-ジヘキシルアミノメチル)アクリルアミドまたはN-(N, N-ジデシルアミノメチル)アクリルアミドなど好ましくはN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートやN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなど)とで乳化重合した後、 R_4-X の構造を有するアルキル化剤あるいはアラルキル化剤(式中、 R_4 , X は上記に示されたものに同じ)(アルキル化剤、例えば、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エチルブロマイド、n-プロピルブロマイド、アリルクロライド、n-ブチルブロマイド、クロロ-2-ブテン、エチルクロルアセテート、n-ヘキシルブロマイド、n-オクチルブロマイド; アラルキル化剤、例えばベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、p-ニトロベンジルクロライド、p-クロロベンジルクロライド、p-メチルベンジルクロライド、p-イソプロピルベンジルクロライド、ジメチルベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-ペンタフルオロプロペニルオキシベンジルクロライド、ナフチルクロライド、またはジフェニルメチルクロライドなど、好まし

10

くは、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ベンジルクロライド)によつて四級化する事によつて得ることも出来る。

また本発明の一般式(I)で表わされる重合体分散物は、上記のエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマー、エチレン性不飽和モノマー及び一般式



(但し、 R_1 , Q , X は上記に示されたものに同じ)で表わされる不飽和モノマー(例えば β -クロロエチルメタクリレート、 β -p-トルエンスルホニルエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレートのクロル酢酸エステルグリシジルメタクリレートなど)とで乳化重合した後、 R_2-N-R_3 の構造を有する三級アミン(例えば



トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、キヌクリジン、ピリジン、4-メチルピリジン、など)によつて四級化する事によつて得る事も出来る。

上記の乳化重合は一般にアニオン界面活性剤(例えばローム & ハウス社からトリトン770の名で市販されているもの)、カチオン界面活性剤(例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド)、ノニオン界面活性剤の(例えばポリビニルアルコール)中から選ばれた少くとも一つの界面活性剤およびラジカル開始剤(例えば過硫酸カリウムと亜硫酸水素カリウムとの併用)の存在下で行なわれる。

上記の四級化反応は一般に0°Cないし約100°Cの温度で行なわれるが、特に40°C~70°Cが好ましい。

本発明の重合体分散物媒染剤は、全製造工程が一つの容器内で行なうことが出来、きわめて容易に製造され、多量の溶媒を用いる必要もない。

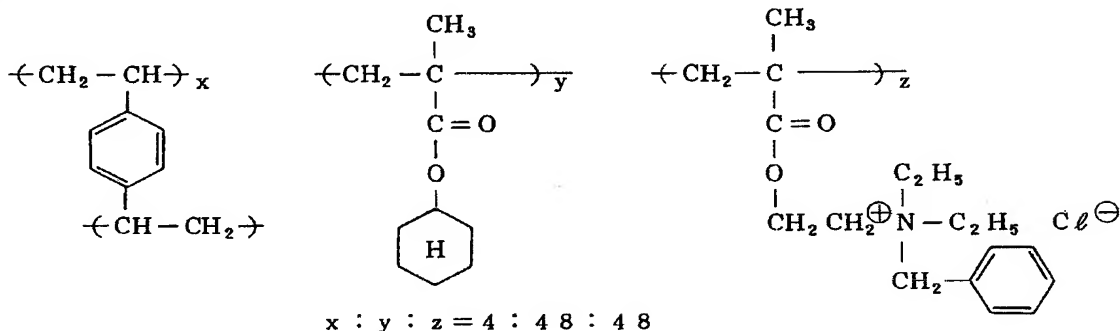
11

12

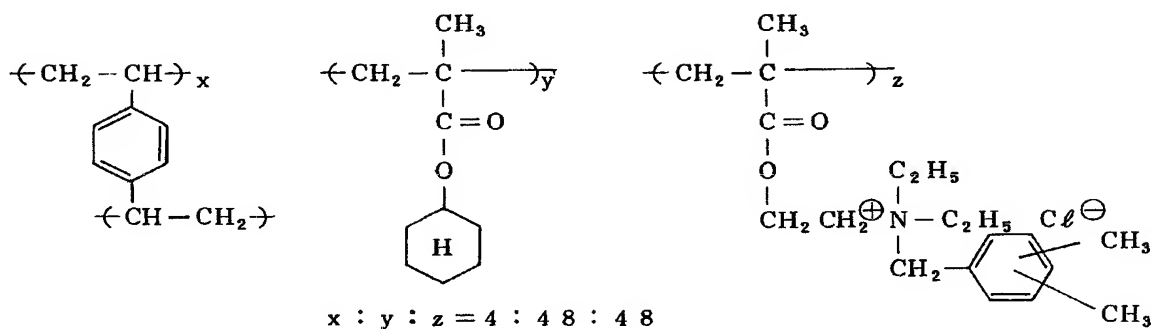
本発明の重合体分散物の例を下記に示す。(例示した重合体はそれぞれ下記の繰り返し単位を下

記の割合で含む。)

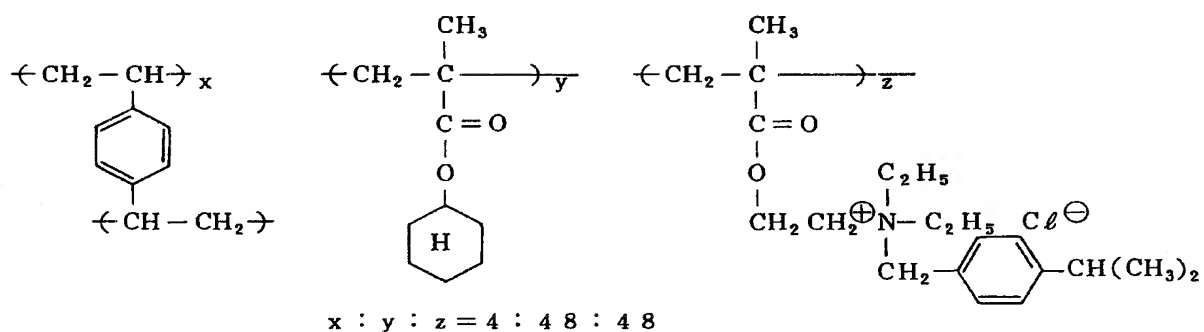
例 1



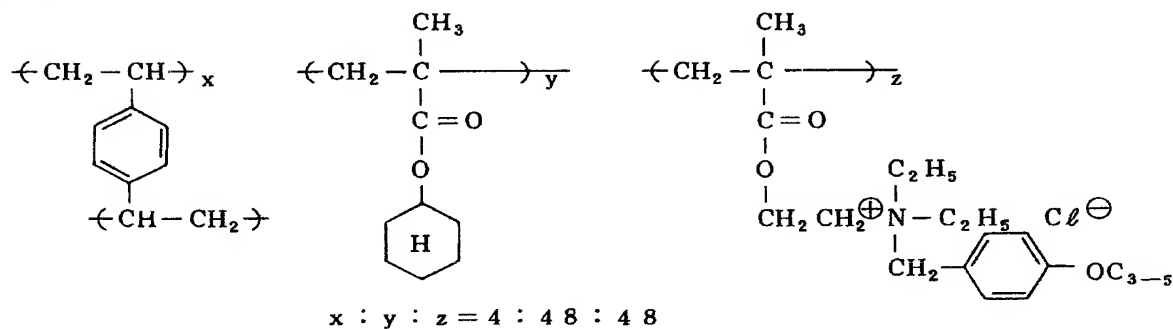
例 2



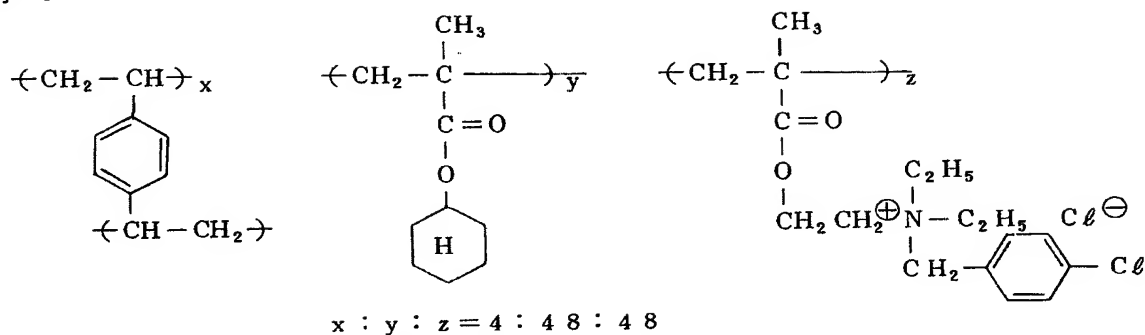
例 3



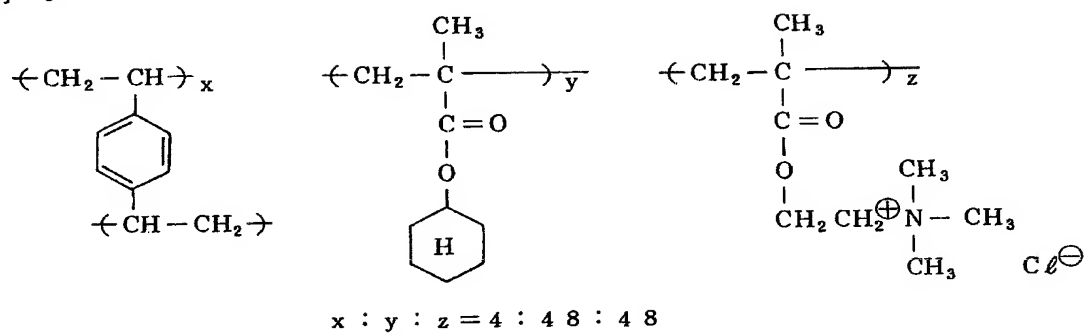
例 4



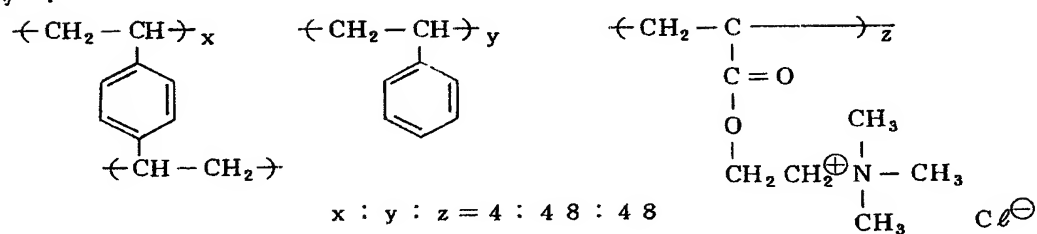
例 5



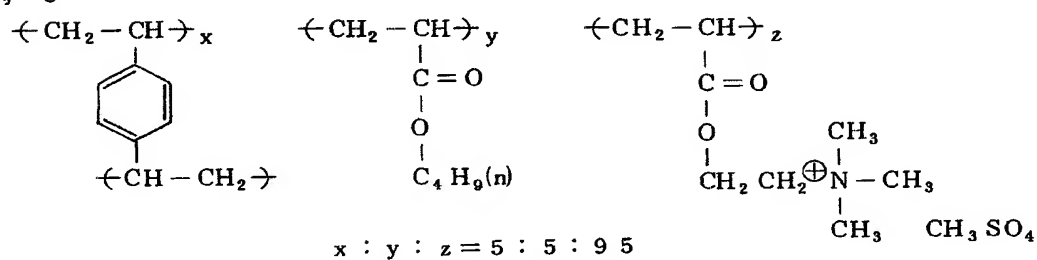
例 6



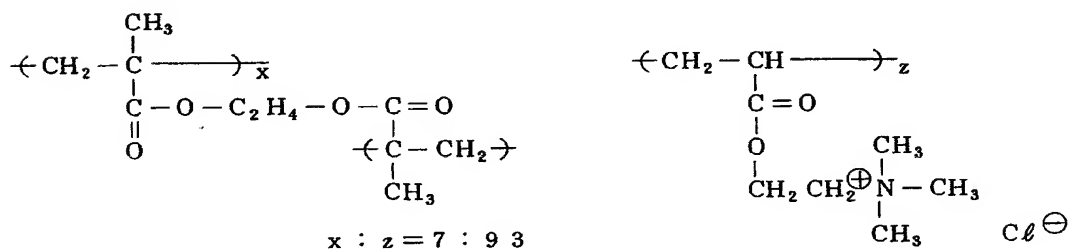
例 7



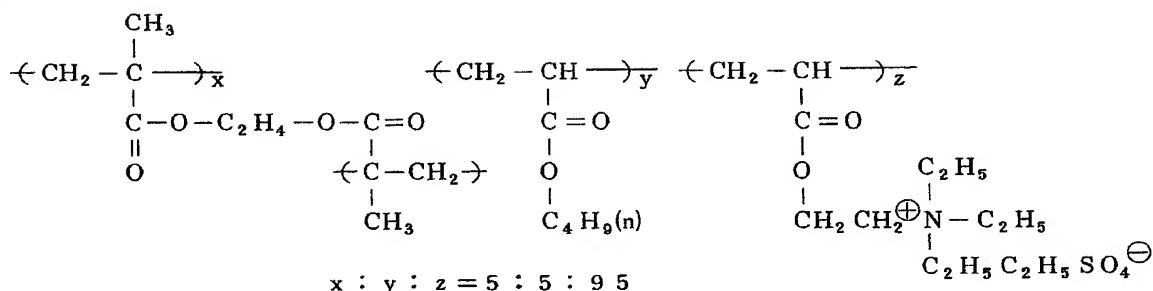
例 8



例 9



例 10



一般式(I)で示される本発明の分散物は、使用する写真感光材料の種類、形態又は塗布方式等により、その使用量は異なる。しかしながら、一般には、その使用量は写真感光材料の1㎡当り固型分にて約0.01～1.0gでよく、とくに0.03～0.4gが望ましい。

一般式(I)の本発明の重合体分散物を写真感光材料の帯電防止層中に適用する方法はそのまま、もしくは水、有機溶媒(例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ジオキサソ、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等、特にメタノール、エタノール、アセトンが好ましい)又はこれらの混合溶媒を加えたのち、支持体上の感光性乳剤層、非感光性の補助層(例えば、バツキング層、ハレーション防止層、中間層、保護層等)又は支持体の表面に噴霧、塗布あるいは、該溶液中に浸漬して乾燥すればよい。

又、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、セルロースアセテートフタレート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のバインダーと共に用いて帯電防止層としてもよい。

本発明の一般式(I)の化合物を含有する表面層にはフツ素系界面活性剤、マツト剤を併用するととくに好ましい効果が得られる、とくにフツ素系界面活性剤の併用では、スタチツクマーク防止に効果が大きい。更に上記表面層には硬化剤、すべり剤、アンチハレーション防止染料等各種の目的の添加剤を含有させてもよい。

本発明の一般式(I)の化合物と併用して好ましい効果の得られるマツト剤としてはハロゲン化銀、硫酸バリウムストロンチウム、ポリメタクリル酸

メチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、コロイダルシリカ、粉末シリカ等がある。

さらに併用効果の得られるフツ素系界面活性剤としては、以下の化合物例をあげることができる。

例えば、英国特許1,330,356号、米国特許3,666,478号、同3,589,906号等に記載されているフツ素系界面活性剤がある。代表的化合物例をあげるならば、例えば、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルグリシンカリウム塩、2-(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノ)エチルホスフェート、N-[4-(パーフルオロネニルオキシ)ベンジル]-N,N-ジメチルアンモニオアセテート、N-[3-(N',N',N'-トリメチルアンモニオ)プロピル]パーフルオロオクチルスルホンアミドアイオダイド、及びN-(ポリオキシエチレニル)-N-プロピルパーフルオロオクチルスルホアミド(C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)_n-)があげられる。

本発明の重合体分散物を含む層としては、乳剤層と同じ側の下塗り層、保護層、オーバーコート層、乳剤層と反対側のバツク層等がある。

本発明の化合物を適用し得る支持体には、例えば、ポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリスチレン、セルローストリアセテートのようなセルロース誘導体、ポリエチレンテレフタレートのようなセルロースエステル等のフィルム又はバライタ紙、合成紙又は紙等の両面をこれらのポリマーフィルムで被膜したシートからなる支持体及びその類似物等が含まれる。

本発明に用いる支持体には、アンチハレーション層を設けることもできる、この目的のためにはカーボンブラックあるいは各種の染料、例えば、オキソール染料、アゾ染料、アリーリテン染料、

スチリル染料、アントラキノン染料、メロシアン染料及びトリ（又はジ）アリルメタン染料等があげられる。カーボンブラック染料のバインダーとしては、セルロースアセテート（ジ又はモノ）、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、スチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、及びそれらの誘導体を用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀感光材料としては、通常の白黒ハロゲン化銀感光材料（例えば、撮影用白黒感材、X-ray用白黒感材、印刷用白黒感材、等）、通常の高層カラー感光材料、（例えば、カラーリバーサルフィルム、カラーネガティブフィルム、カラーポジティブフィルム、等）、種々のハロゲン化銀感光材料を挙げることができる。とくに、高温迅速処理用ハロゲン化銀感光材料、高感度ハロゲン化銀感光材料に効果大きい。

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、これに限定されるものではない。

合成例 1

ポリ（ジビニルベンゼン—コーシクロヘキシルメタクリレート—コーN，N—ジエチルアミノエチルメタクリレート）重合体分散物の合成

反応容器に216gの蒸留水を入れ、窒素ガスで脱気し、窒素下60℃に加熱し、ついでステアリルトリメチルアンモニウムクロライド15.8g、ポリビニルアルコール0.07g、シクロヘキシルメタクリレート33.7g、N，N—ジエチルアミノエチルメタクリレート37.1g及びジビニルベンゼン2.0gを加えた。窒素ガスにより脱気された蒸留水9.3mlに過硫酸カリウム0.44gを加えたもの、および窒素ガスにより脱気された蒸留水1.5mlに亜硫酸水素ナトリウム0.14gを加えたものを同時に添加し、1時間ほど加熱を続ける。その後、上記の過硫酸カリウムおよび亜硫酸水素

ナトリウム水溶液を再び添加し、5時間ほど加熱を続け、室温にまで冷却し、濾過して固型分濃度22.8wt%を有する重合体分散物を得た。

合成例 2

ポリ（ジビニルベンゼン—コーシクロヘキシルメタクリレート—コーN—（2—メタクリロイルオキシエチル）—N，N—ジエチル—N—ベンジルアンモニウムクロライド）重合体分散物の合成

反応容器に合成例1のラテックス50.0g、蒸留水37.4mlを入れ、約20℃に冷却しながらベンジルクロライド3.0gを5分間で滴下し、さらに30分間攪拌を続けた後、反応温度を60℃にして8時間ほど攪拌を行なった。室温にまで冷却し、濾過して固型分濃度14.9wt%を有する例1の重合体分散物を得た。

なお合成例1及び2と同様にして、一連の重合体分散物を合成した。但し四級化反応には種々のアルキル化剤を用いた。

実施例 1

帯電防止性の試験

試料の作成：本発明の分散物の例1～10のそれぞれ50g（固型分にて7.5g）に55%のアセトンと45%のメタノールを含む混合溶剤450gを加えた。この分散液をセルローストリアセテートフィルム上に100mg/m²となるように塗布したのち乾燥した。このようにして片面が塗布されたフィルムベースの反対面にゼラチン9wt%、ハロゲン化銀9wt%の間接レントゲン写真乳剤を塗布した。

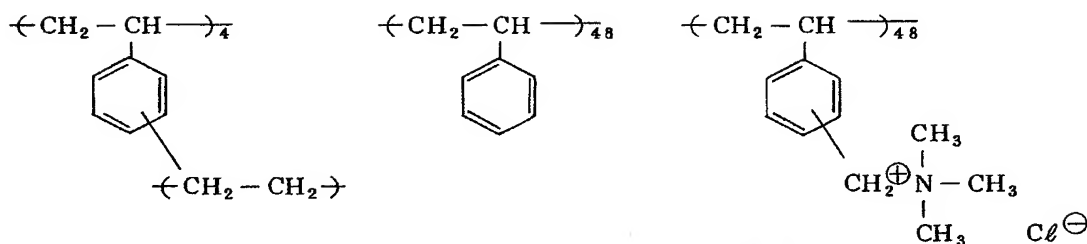
このようにして本発明の分散物例1～10をそれぞれ用いた試料を試料No1～10とする。別に、比較用として、下記分散物(A)50g（固型分7.5g）を同様の方法で同量塗布した試料を試料No11とする。

又、ブランクとして乳剤層と反対側には何も塗布しなかつた試料を試料No12とする。

比較用分散物(A)：下式で表わされる重合体のメタノール分散物。

19

20



固型分含量 = 14.6 wt %

帯電防止能の判定法：帯電防止能は表面抵抗率 10
及びスタチツクマーク発生の測定によつて決めた。

(1)表面抵抗率は試料の試験片を電極間隔 0.14 cm、
長さ 10 cm の真鍮製電極（試験片と接する部分は
ステンレス使用）に挟み、武田理研製絶縁計
TR8651 型で 1 分値を測定する。(2)スタチツ 15
クマーク発生試験は、ゴムシート上に未露光感光
材料の帯電防止剤を含む表面を下向きにして、上
からゴムローラーで圧着後、剝離することにより
スタチツクマークを発生させる方法によつた。

各測定条件は、表面抵抗率は、25℃、25% 20
RH で測定し、スタチツクマーク発生試験は、
25℃、25% RH で行う。なお、試料の試験片
の調湿は前記条件で一昼夜行なつた。

スタチツクマークの発生の程度を評価するため
に、各サンプルを次の組成の現像液を用いて 20 25
℃で 5 分間現像した。

現像液組成

N-メチル-p-アミノ

フェノール硫酸塩	4 g
無水亜硫酸ソーダ	60 g
ハイドロキノン	10 g
炭酸ソーダ（1 水塩）	53 g
臭化カリ	25 g

水を加えて 1 l とする。

スタチツクマークの評価は次の 5 段階の規準に
従つた。

- A：スタチツクマークの発生が認められない。
- B：スタチツクマークが少し発生する。
- C：スタチツクマークが相当発生する。
- D：スタチツクマークが著しく発生する。
- E：スタチツクマークが全面に発生する。

測定結果：各試料のフィルムバツク面の表面抵
抗率及びスタチツクマーク発生の測定結果は第 1
表に示す。

第 1 表

試料%	帯電防止剤	表面抵抗率 (Ω)	スタチツクマーク
1	本発明分散物例	1	1.5 × 10 ¹⁰
2	"	2	5.8 × 10 ¹⁰
3	"	3	1.4 × 10 ¹⁰
4	"	4	2.3 × 10 ¹⁰
5	"	5	3.4 × 10 ¹⁰
6	"	6	4.8 × 10 ¹⁰
7	"	7	1.3 × 10 ¹⁰
8	"	8	7.5 × 10 ⁹
9	"	9	4.5 × 10 ⁹
10	"	10	8.1 × 10 ⁹
11	比較用分散物 (A)		4.3 × 10 ¹¹
12			10 ¹⁵ 以上

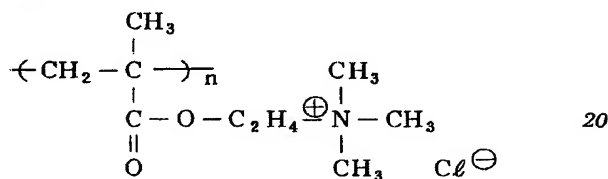
第 1 表から明らかな如く、本発明に係る重合体分散物から成る帯電防止層（バツク層）を有する試料(1)～(10)は表面抵抗率が小さく、スタチクマークの発生も殆んどない。

一方、比較用分散物(A)から成るバツク層を有する試料(11)では、表面抵抗率が高く、スタチクマークが発生し易い。

実施例 2

耐接着性の試験

試料の作製：本発明の分散物の例 1～10 および写真乳剤を実施例 1 と同様にしてセルローストリアセテート上に塗布した。これらの試料をそれぞれ試料 No 1～10 とする。別に比較用として、化合物(B)を同量塗布した試料を試料 No 11 とする。ここで化合物(B)は下式で表わされる重合体である。15 比較用化合物 (B)



これらの試料をそれぞれ 3.5 cm × 3.5 cm の大きさに切断し、乳剤面とバツク面とを重ね合わせて接着試験を行なった。

耐接着能の判定法：乳剤面とバツク面とを重ね合わせ、まず荷重をかけないで 80% RH, 35℃ の雰囲気中で 2 日間前調湿を行なった。

- (1) 500 g の荷重を重ねた面に加えて、80% RH (相対湿度)、35℃ で 7 2 時間放置した。30
- (2) 1 kg の荷重を重ねた面に加えて、90% RH, 40℃ で 2 4 時間放置した。

その後、(1), (2) 共に乳剤面とバツク面を剝し、乳剤面に残されたバツク面の接着跡を測定した。即ち、接着した面は平滑になつてゐるために、非接着面と光沢度が異つており、反射光により接着跡が明瞭に識別できる。接着面積率を

$\frac{\text{接着跡の面積}}{\text{全面積}} \times 100 (\%)$ で表わした。結果を第 2 表に示す。40

第 2 表

試料 No	帯電防止剤	耐接着性
1	本発明分散物例	1 A
2	"	2 B
3	"	3 B
4	"	4 A
5	"	5 A
6	"	6 B
7	"	7 B
8	"	8 B
9	"	9 B
10	"	10 B
11	比較用化合物 (B)	D

ここで A は接着面積率が 0～30%

B 31～60

C 61～80

D 81% 以上又は接着が強過ぎてはがすことができない。

ことを表わす。

第 2 表から明らかな如く、本発明に係る重合体分散物から成る帯電防止層（バツク層）を有する試料(1)～(10)では、乳剤面とバツク面が接着することは殆んどないが、比較用化合物(B)から成るバツク層を有する試料(11)では乳剤層とバツク層が接着し易く、実用的でない。

本発明の好ましい実施態様を次に示す。

- (1) 特許請求の範囲において、 R_1 は水素原子又はメチル基である場合。
- (2) 特許請求の範囲において、Q は $-O-R_0-$ 又は $-NH-R_0-$ (但し R_0 は 0～約 6 個の炭素原子を有するアルキレンを表わす)。
- (3) 特許請求の範囲において、A はジビニルベンゼン又はエチレングリコールジメタクリレートと共重合したモノマー単位である場合。
- (4) 特許請求の範囲において、B はスチレン又はシクロヘキシルメタクリレートと共重合したモノマー単位である場合。
- (5) 重合体分散物を含む層がバツク層である特許請求の範囲のハロゲン化銀感光材料。
- (6) 重合体分散物を含む層が下塗り層である特許請求の範囲のハロゲン化銀感光材料。

- (7) 重合体分散物を含む層が保護層である特許請求の範囲のハロゲン化銀感光材料。
- (8) 重合体分散物を含む層がオーバーコート層である特許請求の範囲のハロゲン化銀感光材料。
- (9) 一般式(I)で表わされる分散物の固型分が0.01

- ～1.0 g/m²塗布された特許請求範囲のハロゲン化銀感光材料。
- (10) ハロゲン化銀感光材料に一般式(I)で表わされる分散物を含有する層を設けることを特徴とした帯電防止法。